

2) auch das Reaktionsprofil vom Reaktionstyp beeinflußt werden kann^[5,6], muß aus den experimentellen Befunden geschlossen werden, daß die Zerfälle von (3)–(5) nach einem einheitlichen Mechanismus erfolgen. Für das ionisierte Bruchstück kommt nach den Stoßaktivierungsspektren^[7] nur das Enol (6) in Frage^[8]. Da die neutralen Moleküle C₄H₈ und C₆H₁₀ [aus (4) bzw. (5)] zweifelsfrei Olefine sind^[4] und aus (3b) kein Deuterium transferiert wird, muß geschlossen werden, daß dem C₁₀H₁₄-Bruchstück aus (3a) [bzw. C₁₀H₁₁D₃ aus (3b)] die Struktur von Adamanten (1) zuzuordnen ist. Eine hypothetische exotherme Isomerisierung des sich bildenden neutralen Moleküls sollte beim Zerfall von (3) zu einer Linienverbreiterung und somit zu größeren T-Werten führen. Hierfür gibt es aber keine experimentellen Hinweise. Erwähnenswert sind noch zwei Punkte: 1) Die Adamanten-Entstehung ist nicht auf Cyclohexanonderivate beschränkt. T-Daten und Linienprofil-Analysen weisen darauf hin, daß (1) auch durch unimolekularen Zerfall der 2-(1-Adamantyl)derivate von Cyclopentanon und Cyclooctanon entsteht. 2) Die Genese von Adamanten ist – wie zu erwarten – energetisch sehr aufwendig. Während bei (4) und (5) die Intensitäten für (6) (15 eV) 76 bzw. 87% betragen, findet man bei den Adamantylderivaten erheblich geringere Werte (≈ 2.5%)^[9].

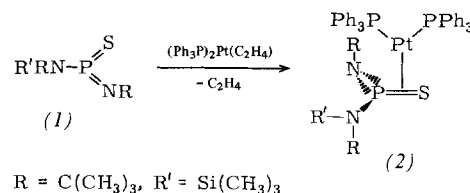
Eingegangen am 31. Mai 1979
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht [Z 352c]

Synthese eines Platin-Komplexes mit einem Derivat der monomeren Metathiophosphorsäure als η^2 -Ligand^[*]

Von Otto J. Scherer und Herbert Jungmann^[*]

Professor Gerhard Fritz zum 60. Geburtstag gewidmet

Metathiophosphorsäure-Derivate des Typs (1) konnten als monomere Doppelylide isoliert werden^[1], die sehr reaktiv sind^[2]. So sollten sie auch zur σ - und/oder π -Koordination an Übergangsmetalle fähig sein. Durch Umsetzung von (Ph₃P)₂Pt(C₂H₄) mit dem Amino(imino)thiophosphoran (1) konnten wir erstmals einen Komplex synthetisieren, der eine solche Spezies als π -gebundenen („side-on“) Liganden enthält.



Die Verbindung (2) bildet gelbe Kristalle^[3], die in Benzol, Toluol sowie Ether mäßig, in CH₂Cl₂ und CHCl₃ gut löslich sind^[4].

Tabelle 1. NMR-Daten der Verbindung (2).

P(3) P(1) Pt S	$\delta(^1\text{H}), J [\text{Hz}] [\text{a}]$		$\delta(^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}), J [\text{Hz}] [\text{b}]$			$\delta(^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}), J [\text{Hz}] [\text{c}]$		
	CH ₃ C	CH ₃ Si	NC	NCC	NSiC	P(1)	P(2)	P(3)
	1.22 (d) J_{PH} 0.9	0.39 (s)	53.8 (s)	34.8 (d) J_{PNCC} 11.0	10.4 (s)	51.0 (dd) J_{PIP} 2257.2 $J_{\text{P(1)P(2)}}$ 297.4 und $J_{\text{P(1)P(3)}}$	20.4 (d) J_{PIP} 2013.0 $J_{\text{P(2)P(3)}}$ < 2.0 und $J_{\text{P(1)P(2)}}$	24.3 (d) J_{PIP} 4749.6 $J_{\text{P(1)P(3)}}$ 20.0

[a] 20 °C (CD₂Cl₂), TMS int.; –120 °C: $\delta\text{CH}_3\text{C}$ 1 br. Signal, $\delta\text{CH}_3\text{Si}$ 3 br. Signale. [b] 20 °C (C₇D₈), TMS int.; –120 °C (CD₂Cl₂): δNCC 2 br. Signale (Abstand ca. 34 Hz), δNSiC 3 br. Signale, δNC fällt teilweise mit Signalen von CD₂Cl₂ zusammen. [c] 20 °C (CD₂Cl₂), 85% H₃PO₄ ext.

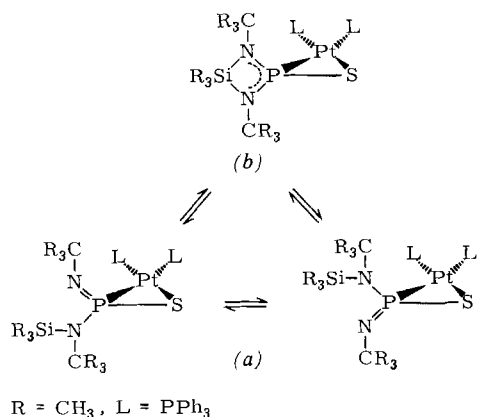
- [1] Übersicht: J. Bredt, Justus Liebigs Ann. Chem. 437, 1 (1924); G. Köbrich, Angew. Chem. 85, 494 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 404 (1973); R. Keese, ibid. 87, 568 (1975) bzw. 14, 528 (1975); H.-U. Wagner, G. Szeimies, J. Chandrasekhar, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, J. S. Binkley, J. Am. Chem. Soc. 100, 1210 (1978).
- [2] Umfassende Literatur und Nachweis von (1) [als (2)]: D. J. Martella, M. Jones, Jr., P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 100, 2896 (1978); siehe auch J. I. G. Cardogan, R. Leardini, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 783.
- [3] Effiziente Synthese von „Adamantyl“-Derivaten [wie (3)] siehe: M. T. Reetz, W. F. Maier, K. Schweltnus, I. Chatziosifidis, Angew. Chem. 91, 78 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 72 (1979).
- [4] D. G. I. Kingston, J. T. Bursey, M. M. Bursey, Chem. Rev. 74, 215 (1974).
- [5] R. G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli, G. R. Lester: Metastable Ions. Elsevier, Amsterdam 1973.
- [6] D. H. Williams, Acc. Chem. Res. 10, 280 (1977); R. D. Bowen, D. H. Williams, H. Schwarz, Angew. Chem. 91, 484 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 451 (1979).
- [7] K. Leusen, H. Schwarz, Angew. Chem. 88, 589 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 509 (1976); K. Leusen: Fundamental Aspects of Organic Mass Spectrometry. Verlag Chemie, Weinheim 1978.
- [8] H. Schwarz, Org. Mass Spectrom. 12, 470 (1977); Nachr. Chem. Tech. Lab. 26, 792 (1978).
- [9] Auf den Zusammenhang von Spannungsenergie der Olefine und Zerfallstendenzen der Radikal-Kationen über eine McLafferty-Umlagerung wurde hingewiesen: R. R. Sauers, M. Grodzsky, J. A. Whittle, C. K. Hu, J. Am. Chem. Soc. 93, 5520 (1971). Aus ersten Ionencyclotronresonanz-Untersuchungen (R. Houriet, H. Schwarz, unveröffentlicht) geht hervor, daß die Spannungsenergie von (1) > 40 kcal·mol⁻¹ ist.

Im Gegensatz zum freien Molekül^[1] (sp²-Hybridisierung am P-Atom) zeigt das im Komplex (2) gebundene (1) (sp³-Hybridisierung am P-Atom) dynamisches Verhalten. Temperaturabhängige ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren (Tabelle 1) deuten darauf hin, daß in Lösung bei tiefer Temperatur Form (b) mit pentakoordiniertem Si-Atom vorliegt^[5].

Die bei Raumtemperatur zu beobachtende (Tabelle 1) Äquivalenz beider (CH₃)₃C-Gruppen wird durch eine intramolekulare 1,3-Wanderung der (CH₃)₃Si-Gruppe verursacht. Aus den ³¹P-NMR-Daten (Tabelle 1) – sie geben die für cis- und trans-Anordnung der P-Atome zu erwartenden Unterschiede in den PP-Kopplungskonstanten wieder^[6] – geht hervor, daß der Amino(imino)thiophosphoran-Ligand in (2) bei 20 °C keine NMR-spektroskopisch meßbare Rotation um eine gedachte Pt/P=S-Bindungsachse vollführt. Die Kristallstrukturanalyse^[7] bestätigt Struktur (a).

[*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. H. Jungmann
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 3049, D-6750 Kaiserslautern

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa, Hanau, unterstützt.



Arbeitsvorschrift

Zur eisgekühlten Lösung von 360 mg (1.29 mmol) (1)^[1] in 3 ml wasserfreiem Benzol läßt man innerhalb 5 min unter Rühren eine Lösung von 960 mg (1.28 mmol) (Ph₃P)₂Pt(C₂H₄) in 7 ml Benzol tropfen. Nach ca. 15 min bei Raumtemperatur engt man die Lösung im Ölpumpenvakuum ein und läßt das Produkt im Eisschrank auskristallisieren. Die Kristalle werden mit wenig kaltem Benzol zweimal gewaschen und im Vakuum 30 min bei Raumtemperatur getrocknet: Ausbeute 1.04 g (70%) (2) · 2 C₆H₆. Erneutes Umkristallisieren aus Benzol und 16 h Trocknen im Ölpumpenvakuum ergibt 650 mg (47%) (2) · 1 C₆H₆. Wäscht man diese Kristalle zweimal mit Pentan, so erhält man nach mehrstündigem Trocknen benzolfreies (2), Fp = 147–149 °C (Zers.).

Eingegangen am 5. Juli,
ergänzt am 16. Oktober 1979 [Z 353]

- [1] O. J. Scherer, N. Kuhn, Angew. Chem. 86, 899 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 811 (1974).
- [2] O. J. Scherer, N. T. Kulbach, W. Gläsel, Z. Naturforsch. B 33, 652 (1978).
- [3] Zusammensetzung durch C,H,N-Analyse, Massenspektrum und kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Dioxan gesichert. – Milde Hydrolyse von (2) ergibt die entsprechende siliciumfreie Pt-π-Verbindung mit dem in nicht koordiniertem Zustand unbekannten monomeren Metathiosphorsäure-Derivat tBuNH P(S)=NtBu.
- [4] Unter langsamer teilweiser Zersetzung.
- [5] Eine Rotationsbehinderung um die Si–N- oder/und P–N-Bindung bei (a) ergäbe nur bei bestimmten Konformationen das gefundene Tieftemperatur-Aufspaltungsmuster. Bei Versuchen, das ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrum von (2) aufzunehmen, konnten wir bisher bei 20 und –110 °C im δ-Bereich von ca. –150 bis +150 kein Signal beobachten. (1) (20 °C, CD₂Cl₂, TMS int.): δ = 8.87 (d), ²J_{SiP} = 1.8 Hz.
- [6] Dadurch wird die für den η²-CS₂-Komplex (Ph₃P)₂Pt(CS₂) vorgeschlagene Zuordnung (größere PtP-Kopplungskonstante des zum S-Atom trans-ständigen P-Atoms) erhärtet: vgl. R. Meij, D. J. Stufkens, K. Vrieze, J. Organomet. Chem. 144, 239 (1978).
- [7] Vorläufige Daten: Raumgruppe Pī, a = 10.99, b = 13.72, c = 22.38 Å, α = 72.5, β = 78.1, γ = 69.7°, Z = 2; R = 0.04. Einige Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P(1)–S 207, P(1)–Pt 229, Pt–S 238, P(2)–Pt 239, P(3)–Pt 225, P(1)–N 157, P(1)–N 168; Pt–P(1)–S 65.9, P(1)–S–Pt 61.3, P(1)–Pt–S 52.8, P(1)–Pt–P(3) 108.4, P(2)–Pt–P(3) 103.5, P(2)–Pt–S 95.8, Winkelsumme an Pt = 360.5, N–P(1)–N 99.7; P(2) trans zu P(1), P(3) trans zu S (vgl. Tabelle 1). Dr. C. Krüger, Dr. Y.-H. Tsay, Dr. G. Wolmershäuser, Mülheim, danken wir für die Strukturbestimmung.

Stabile Vinylketene durch metallkomplex-induzierte Olefinierung und Carbonylierung von Alkinen^[**]

Von Karl Heinz Dötz^[*]

Bei der electrocyclicen Ringöffnung von Cyclobutenonen werden Vinylketene als Zwischenstufen postuliert^[1]. Sie

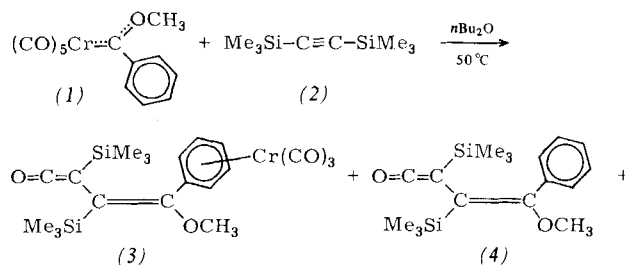
[*] Dr. K. H. Dötz

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Vinylketene, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

haben sich jedoch bisher einer Isolierung und somit detaillierten Charakterisierung entzogen^[2]. Unsere Untersuchungen des Reaktionsverhaltens von Carbonyl-Carben-Komplexen gegenüber Alkinen^[3] eröffneten nun einen Zugang zu Vinylketenen, die auch bei Normalbedingungen stabil und handhabbar sind.

Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]chrom (1) reagiert mit Bis(trimethylsilyl)acetylen (2) beim Erwärmen in Dibutylether zu Tricarbonyl[4-methoxy-4-phenyl-2,3-bis(trimethylsilyl)-1,3-butadienon]chrom (3); daneben läßt sich auch das metallfreie Vinylketen-Derivat (4) isolieren.



Die Produkte zeigen im IR-Spektrum^[4a] ν(C=O)-Absorptionen bei 2089 [neben ν(Cr–C=O): 1980, 1917] für (3) bzw. 2090 cm^{–1} für (4) sowie im ¹³C-NMR-Spektrum^[4b] Signale bei δ = 180.4 und 18.3 bzw. 183.1 und 18.0, die jeweils den Ketenkohlenstoffatomen C¹ und C² zuzuordnen sind^[5]. Wie die Röntgen-Strukturanalyse^[6] eines aus Ether/Pentan (1:10) gewonnenen Einkristalls von (3) ergab, hat das Vinylketen s-trans-Konformation und (bezüglich der olefinischen C=C-Bindung) Z-Konfiguration. Darüber hinaus ist, wie schon aus den IR- und ¹³C-NMR-Spektren für den gelösten Zustand hervorgeht, aufgrund der Atomabstände innerhalb des Dien-Strukturelements und der nahezu orthogonalen Anordnung von Olefin- und Ketenfunktion eine nennenswerte Konjugation auch im Kristall auszuschließen.

Vinylketene konnten bisher nur durch Koordination des Dien-Teils an Übergangsmetalle stabilisiert werden, wodurch sich jedoch ihre Eigenschaften beträchtlich ändern^[7]. Charakteristische Reaktionsschritte zur Bildung der neuartigen Verbindungen (3) und (4) dürften die Einschiebung des Alkins in die Metall-Carben-Bindung, wobei ein Z-Styrylcarben-Komplex^[8] entsteht, sowie die Carbonylierung des neuen Carbenkohlenstoffatoms sein. Diese Synthese des Vinylketens ist formal als Kopf-Schwanz-Addition eines Carben- und eines Carbonylliganden an das Alkin aufzufassen.

Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 2.53 g (8.12 mmol) (1) in 20 ml Di-n-butylether wird unter N₂-Schutz mit 1.90 ml (8.95 mmol) (2) 2 h auf 50 °C erwärmt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 6 ml Dichlormethan/Pentan (1:1) aufgenommen und an Silicagel (Merck, Akt. 2–3) chromatographiert. Vor der roten Hauptzone läßt sich das nicht koordinierte Vinylketen (4) eluieren und als oranges Öl isolieren, das bei –30 °C erstarrt. Anschließend erhält man den Komplex (3), der sich aus Ether/Pentan (1:10) in roten Kristallen abscheidet. Ausbeuten: 1.92 g (52%) (3), Fp = 85 °C; 0.51 g (20%) (4).

Eingegangen am 13. Juli 1979 [Z 333]

[1] H. Mayr, R. Huisgen, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 57.

[2] Nachweis von Vinylketenen durch Tieftemperatur-IR-Spektroskopie: O. L. Chapman, J. D. Lassila, J. Am. Chem. Soc. 90, 2449 (1968); D. Lemmer, H. Perst, Tetrahedron Lett. 1972, 2735; P. Schiess, P. Radimerski, Angew. Chem. 84, 345 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 288 (1972); Helv. Chim. Acta 57, 2583 (1974).

[3] K. H. Dötz, R. Dietz, Chem. Ber. 111, 2517 (1978); zit. Lit.

[4] a) In n-Octan; b) [D₆]-Aceton, TMS int.